

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 060 911
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 81102198.9

(51)

Int. Cl.³: A 61 K 6/06

(22)

Anmeldetag: 24.03.81

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.82 Patentblatt 82/39

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71)

Anmelder: Blendax-Werke R. Schneider GmbH & Co.
Rheinallee 88
D-6500 Mainz(DE)

(72)

Erfinder: Orlowski, Jan A., Dr.
1304 Rubio Street
Altadena California 91001(US)

(72)

Erfinder: Butler, David V.
2825 E. Cortez Street
West Covina California 91791(US)

(54)

Dentales Füllungsmaterial und Füllstoff hierfür.

(57)

Dentale Füllungsmaterialien auf Basis polymerisierbarer Verbindungen, die im ausgehärteten Zustand gute mechanische Eigenschaften und zufriedenstellende Polierbarkeit aufweisen, enthalten mindestens einen, vorzugsweise aus porösem Siliciumdioxid bestehenden Füllstoff mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 5 bis etwa 300 Millimikron und einem Organosilikon-Gehalt von etwa 5 bis etwa 25 %, vorzugsweise 10-12 bis 18-20 %.

EP 0 060 911 A1

Dentales Füllungsmaterial und Füllstoff hierfür

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Füllstoff für dentale Füllungsmaterialien auf Basis polymerisierbarer Verbindungen und dentale Füllungsmaterialien, die einen solchen Füllstoff enthalten.

Dentale Füllungsmaterialien auf der Basis polymerisierbarer Verbindungen, sogenannte "Composites", enthalten neben einem oder mehreren polymerisierbaren Monomeren, Polymerisationskatalysatoren, Beschleunigern, UV-Stabilisatoren, etc. obligatorisch einen, in der Regel mineralischen, Füllstoff.

Hierbei wird unterschieden zwischen sogenannten "Makrofillern", d.h. Füllstoffen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mehr als 0,5 Mikron, vorzugsweise 1 bis 2 Mikron, bis zu etwa 70, vorzugsweise etwa 50 Mikron. Derartige Füllstoffe sind in "Composite"-Materialien in einer Menge von etwa 60 bis maximal etwa 80 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung enthalten. Je höher der Anteil an Füllstoff, desto besser die physikalischen Eigenschaften des auspolymerisierten Materials; je höher der Anteil an "Makrofiller", desto schlechter allerdings auch die Polierfähigkeit der auspolymerisierten (ausgehärteten) Füllung.

Um die Polierfähigkeit solcher Füllungen zu verbessern, hat man deshalb auch bereits vorgeschlagen, Füllstoffe mit geringeren Teilchengrößen zum Einsatz in dentalen Füllungsmaterialien zu entwickeln, die der Füllung eine gewisse Polierfähigkeit verleihen.

So beschreiben die DE-Asen Nr. 2 403 211 und 2 405 578 den Einsatz von anorganischen Füllstoffen, insbesondere Silica, mit Teilchengrößen von 5 bis 700 Millimikron in dentalen Füllungsmaterialien.

Diese Verbesserung der Polierfähigkeit geht allerdings wiederum zu Lasten der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Wasserabsorption der Füllung, da diese "Mikrofiller" mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 10 bis 300 Millimikron nur zu einem Anteil von etwa 15 bis etwa 50 Gew.-% in das dentale Füllungsmaterial einarbeitbar sind; d.h., das Verhältnis Harz zu Füllstoff im Füllungsmaterial beträgt im günstigsten Fall etwa 1:1.

Als "Mikrofiller" werden dabei in der Regel silanisierte poröse Siliciumdioxide eingesetzt, wobei der Silanisierungsgrad maximal 2,5 % Organosilicon-Gehalt beträgt.

Es wurde deshalb bereits vorgeschlagen, Gemische aus "Makrofillern", d.h. Füllstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 1 bis etwa 40 Mikron, und "Mikrofillern", d.h. Füllstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 10 bis etwa 300 Millimikron, in dentalen Füllungsmaterialien einzusetzen.

So beschreibt die DE-OS 2 705 720 dentale Füllungsmaterialien, die Gemische aus 70 bis 95 Gew.-% eines Füllstoffs mit einer Teilchengröße von 0,7 bis 25 Mikron und 5 bis 30 Gew.-% eines Füllstoffs mit einer Teilchengröße von 0,2 bis 0,7 Mikron enthalten.

Derartige Füllungsmaterialien weisen zwar eine verbesserte Polierbarkeit auf, jedoch ist ihre Wasserabsorption inakzeptabel hoch.

Es wurde nun gefunden, daß man einem dentalen Füllungsmaterial eine zufriedenstellende Polierbarkeit bei Beibehaltung der guten physikalischen Eigenschaften, insbesondere eines niedrigen Wasserabsorptionswertes, verleihen kann, wenn man als Füllstoff ein anorganisches Material, insbesondere poröses Siliciumdioxid, mit einem mittleren Teilchendurchmesser

zwischen etwa 5 und etwa 300 Millimikron einsetzt, das in einem solchen Maße silanisiert ist, daß sein Organosilikon-gehalt etwa 5 bis etwa 25, vorzugsweise etwa 8 bis etwa 20, insbesondere etwa 10 bis 12 bis etwa 18 % (bezogen auf den Füllstoff) beträgt.

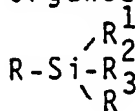
Überraschenderweise ist es mit einem solchen Füllstoff möglich, eine Füllstoff:Harz-Relation von bis zu 6,3:1 zu erreichen, die weit oberhalb der bisher bekannten Werte liegt.

Ein Füllungsmaterial mit besonders eindrucksvollen physikalischen Eigenschaften wird dann erhalten, wenn man etwa 50 bis etwa 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eines Füllstoffgemisches aus 8, insbesondere 12, bis etwa 60 Gew.-% mindestens eines silanisierten anorganischen Füllstoffs, insbesondere eines Siliciumdioxids, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 5 bis etwa 300 Millimikron und einem Organosilikon-Gehalt zwischen etwa 5 und etwa 25 %, und 40 bis 92 Gew.-% mindestens eines vorzugsweise nichtporösen Füllstoffs mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 0,5 Mikron zusammen mit mindestens einem polymerisierbaren Monomeren und sonstigen, in dentalen Kunststoff-Füllungsmaterialien üblichen Bestandteilen einsetzt.

Eine mit einem solchen Material hergestellte Füllung weist optimale Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Polierfähigkeit, Härte, Zugfestigkeit und Wasserabsorption, auf.

Wie bereits ausgeführt, handelt es sich bei dem als "Mikrofiller" erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Füllstoff vorzugsweise um ein poröses Siliciumdioxid.

Die Silanisierung dieses Materials zur Erreichung des hohen Organosilikon-Gehalts kann prinzipiell mit jedem geeigneten Organosilan der allgemeinen Formel



wobei R , R^1 , R^2 , und R^3 gleiche oder verschiedene organische Reste darstellen mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest eine OH-Gruppe oder einen in eine OH-Gruppe, beispielsweise durch Hydrolyse überführbaren Rest, insbesondere eine Alkoxygruppe, bedeutet, erfolgen. Bevorzugte Organosilane sind (Meth)Acroylpropyldihydroxymethoxysilan, (Meth)Acroylpropylhydroxydimethoxysilan, (Meth)Acroylpropyltrimethoxysilan oder deren Gemische; jedoch sind beispielsweise auch Vinyltriethoxysilan oder Vinyltri(methoxyethoxy)silan geeignete Silanisierungsmittel. Unter Organosilikon-Gehalt des Füllstoffs wird der Gehalt an auf den Füllstoff aufgetragenen Organosilan verstanden.

Bei dem gegebenenfalls, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, mit dem "Mikrofiller" mit einem Organosilikon-Gehalt zwischen 5 und 25 % gemeinsam zum Einsatz gelangenden "Makrofiller" kann es sich um einen beliebigen, röntgenstrahlendurchlässigen oder -undurchlässigen, für diesen Zweck vorgeschlagenen Füllstoff handeln, der gegebenenfalls ebenfalls in an sich bekannter Weise silanisiert sein kann, wobei der maximale Organosilikon-Gehalt hierbei etwa 2,5 %, bezogen auf den Füllstoff, beträgt.

Solche geeigneten Füllstoffe sind die verschiedenen Siliciumdioxid-Modifikationen wie Glas in Form von pulverisiertem Glas, Glasfasern, Quarzit, Christobalit etc. für röntgendurchlässige Füllstoffe und Bariumaluminiumsilikat, Bariumaluminiumboratsilikat, Lithiumaluminiumsilikat oder Glaskeramik-Füllstoffe für röntgenundurchlässige Füllungsmaterialien. Geeignete röntgenundurchlässige Füllstoffe sind beispielsweise in den US-PSen 3 801 344, 3 808 170 und 3 975 203 sowie der DE-OS 2 347 591 beschrieben.

Eine Zusammenfassung geeigneter Füllungsmaterialien findet sich bei R.L. Bowen, Journal of Dental Research, Vol. 58/5 (Mai 1979), S. 1493 bis 1501, insbesondere 1495 bis 1498.

Als polymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien sind prinzipiell alle für diesen Zweck vorgeschlagenen und geeigneten Verbindungen einsetzbar. Hier seien insbesondere die bekannten Reaktionsprodukte aus Bisphenolen, insbesondere Bisphenol A, und Glycidylmethacrylat, unter der Abkürzung Bis-GMA bekannt, die verschiedenen Alkandiolmethacrylate wie 1,6-Hexandiolmethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Tri- oder Tetraethylenglykoldimethacrylat, Bis(2-methacryloylpropyl)-phthalat, -isophthalat oder -terephthalat, Trimethylolpropan-di- und trimethacrylat, sowie insbesondere die Reaktionsprodukte aus Diisocyanaten und Hydroxyalkylmethacrylaten, wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 312 559 beschrieben sind, Addukte aus (Di)Isocyanaten und 2,2-Propanbis-[3-(4-Phenoxy)-1,2-hydroxypropan-1-methacrylat] nach der US-PS 3 629 187 sowie insbesondere die Addukte aus Isocyanaten und Methacryloylalkylethern, -alkoxybenzolen bzw. -alkoxycycloalkanen, wie sie in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 80 10 43 11.8 der Anmelderin vom 23.7.1980 beschrieben sind, genannt.

Selbstverständlich können auch Gemische aus geeigneten Monomeren verwendet werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Füllstoff ausgestatteten dentalen Füllungsmaterialien können in zwei Modifikationen vorliegen; entweder als zweiphasige Präparate, von denen die eine Phase einen Polymerisationsinitiator, beispielsweise ein Peroxid, und die andere Phase einen Beschleuniger für dieses Peroxid, beispielsweise ein organisches Amin, enthält, wobei das Zusammenbringen beider Phasen unmittelbar vor der Zahnfüllung erfolgt und die Polymerisation in der aufgetriebenen, vorzugsweise mit einem Unterfütterungsmaterial versehenen, zu füllenden Kavität eintritt.

- Es ist jedoch auch möglich, einphasige Präparate herzustellen, die unter Einwirkung von Licht, beispielsweise UV- oder Laser-

licht, polymerisieren und dann selbstverständlich einen Photopolymerisationsinitiator und gegebenenfalls auch einen Beschleuniger dafür enthalten.

Entsprechende Photopolymerisationsinitiatoren sind bekannt, vorzugsweise handelt es sich dabei um Carbonylverbindungen wie Benzoin und dessen Derivate, insbesondere Benzoinmethylether, Benzil und Benzilderivate, beispielsweise 4,4-Oxidibenzil oder andere Dicarbonylverbindungen, z.B. Diacetyl, 2,3-Pentandion oder Metallcarbonyle, Chinone oder deren Derivate. Der Anteil an Photopolymerisationsinitiator beträgt etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Diese im Licht härtbaren, d.h. photopolymerisierbaren Präparate enthalten vorzugsweise auch noch sogenannte Polymerisationsbeschleuniger. Dies sind Substanzen, die in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren die Polymerisationsreaktion beschleunigen. Bekannte Beschleuniger sind beispielsweise Amine wie p-Toluidin, Dimethyl-p-toluidin, Trialkylamine wie Trihexylamin, Polyamine wie N,N,N',N'-Tetraalkylalkylen-diamine, Barbitursäure und Dialkylbarbitursäuren und Sulfimide, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Soll das den erfindungsgemäßen Füllstoff mit einem Organosilikon-Gehalt von etwa 5 bis etwa 25 % enthaltende Dentalfüllungsmaterial nicht lichthärtbar sein und in zwei bis zur Anwendung voneinander getrennt gehaltenen Phasen vorliegen, so enthält eine dieser Mischungen in der Regel einen Polymerisationsinitiator.

Dies sind zumeist Peroxide, die bei der Auslösung der Polymerisation unter Radikalbildung zerfallen. Geeignete Peroxide sind beispielsweise Arylperoxide wie Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Harnstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder -perbenzoat und Silylperoxide, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 5, insbesondere etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-%

der Gesamtzusammensetzung.

Enthält die eine Phase des zweiphasigen Mittels einen Polymerisationsinitiator, so wird der anderen Phase zweckmäßigerweise ein Beschleuniger des oben beschriebenen Typs, vorzugsweise ein Amin oder Barbitursäure oder deren Derivate, beispielsweise eine Dialkylbarbitursäure, zugesetzt.

Es ist schließlich zweckmäßig, dentalen Füllungsmaterialien auf Kunststoffbasis UV-Stabilisatoren zuzusetzen, um das Nachdunkeln während des Alterns der Füllungen zu vermeiden. Ein besonders geeigneter UV-Stabilisator ist 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon. Ein weiteres bevorzugtes Material ist 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol; jedoch ist prinzipiell jedes physiologisch inerte UV-absorbierende Agens für diesen Zweck geeignet. So seien beispielhaft noch Hydrochinon, p-Benzochinon, -p-Butylhydroxytoluol u.ä. genannt. Die letztere Verbindung kann beispielsweise auch als Antioxidans in der Füllung wirken.

Eine Übersicht über die in dentalen Füllungsmaterialien üblicherweise zum Einsatz gelangenden Substanzen findet sich in dem bereits erwähnten Artikel von R.L. Bowen im Journal of Dental Research, Vol. 58/5 (Mai 1979), S. 1493 bis 1503, sowie der daran angeschlossenen Ergänzung von J.F. Lann, S. 1504 bis 1506.

Zur Einstellung eines möglichst naturgetreuen Eindrucks der gefüllten Zahnflächen enthalten Composite-Materialien erforderlichenfalls auch einen geringen Anteil an Farbstoffen oder Pigmenten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Herstellungsbeispiel A

Herstellung eines hochsilanisierten Füllstoffs mit einer Teilchengröße zwischen 10 und 50 Millimikron.

200 g Methacroylpropyltrimethoxysilan, 3 g Essig und 350 g entionisiertes Wasser werden bei Raumtemperatur während 30 Minuten zusammengerührt. Diesem Gemisch werden 2000 g Aceton zugesetzt und dann, stufenweise, 1000 g mikroporöses Silica mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 50 Millimikron und einer spezifischen Oberfläche von $60 \text{ m}^2/\text{g}$ zugefügt.

Die erhaltene Paste wird bei 50°C getrocknet und durch ein 325 Mesh-Sieb gedrückt, wobei 1150 g eines feinen weißen Pulvers mit einem pH-Wert von 8 erhalten werden.

Beispiel 1

Lichthärtbares Füllungsmaterial

Reaktionsprodukt aus Bisphenol A und 25 (Gew.-Teile)
Glycidylmethacrylat (Bis-GMA)

Methylen-4,4',N,N'-bis-p-toluylencarbamat 25
des 3-Methacroyl-2-hydroxypropoxybenzols

Silanisiertes SiO_2 15
(10 % Organosilikon; mittlerer Teil-
chendurchmesser \sim 30-50 mMikron)

Bariumsilikat 170
(2 % Organosilikon; mittlerer Teil-
chendurchmesser \sim 2-10 Mikron)

Pyrogenes SiO_2 (Aerosil^R) 1,5

Benzil 1

Trihexylamin 1,8

ggf. Spuren Farbstoff

Nach dem Auspolymerisierbaren wurde ein Produkt mit
folgenden Eigenschaften erhalten:

Diametrale Zugfestigkeit:	8050 psi
Wasserabsorption:	0,43 mg/cm ²
Härte nach Barcol (nach 1 h):	96-97°
Druckfestigkeit:	26000 psi
Polierbarkeit mit Shofu-Polierer:	gut.

Beispiel 2

Lichthärtbares Füllungsmaterial

Bis-GMA

25 (Gew.-Teile)

Methylen-4,4',N,N'-biscyclohexylcarbamat 30
 des 3-Methacroyl-2-hydroxy-propoxytoluols

Tetraethylglykoldimethacrylat 20

1,6-Hexandioldimethacrylat 10

Methylmethacrylat 15

Silanisiertes SiO_2 57,7
 (12 % Organosilikon; mittlerer Teil-
 chendurchmesser 10-50 μm Mikron)

Bariumaluminiumsilikat 563
 (2 % Organosilikon; mittlerer Teil-
 chendurchmesser <10 Mikron)

Pyrogenes SiO_2 (z.B. Aerosil^R) 5

4,4'-Oxidibenzil 0,3

Dimethyl-p-toluidin 0,5

ggf. Spuren Pigment

Eigenschaften des gehärteten Produkts:

Diametrale Zugfestigkeit: 8190 psi
 Wasserabsorption: 0,366 mg/cm²
 Härte nach Barcol (7 Tage/37°C): 98-99°
 Druckfestigkeit: 30000 psi
 Polierbarkeit mit Shofu-Polierer: gut

Beispiel 3

Zweiphasiges Füllungsmaterial

Zusammensetzung:

	A	B
2,2-Bis-[4'-(3''methacroyl-2''-hydroxy-propoxy)phenyl] propan (Bis-GMA)	12	12
2,2-Bis-[4'-(2''-methacroylethoxy)-phenyl] propan (EBA)	66	66
Triethylenglykoldimethacrylat	22	22
Tert.-Butylhydroxytoluol (BHT)	0,03	0,15
UV-Absorber	0,6	0,6
Benzoylperoxid		2,0
N,N-(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin	3,6	
Eisenoxid-Pigment	0,02	
Füllstoff, hergestellt nach Beispiel A	135	135
	(Gew.-Teile)	

Nach der Aushärtung bei 23°C wurde ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Härte (Barcol):	96
Diametrale Zugfestigkeit:	5000 psi (357 kg/cm ²)
Polierfähigkeit:	ausgezeichnet

Beispiel 4

Zweiphasiges Füllungsmaterial

Zusammensetzung:

	A	B
Bis-GMA	12	
EBA	66	
Triethylenglykoldimethacrylat	22	
Hexandiol dimethacrylat		28
Methylen-4,4',N,N'-biscyclohexyl- carbamat von 3-Methacroyl-2-hydroxy- propoxybenzol (Urethanmethacrylat)		72
UV-Absorber	0,6	0,6
BHT	0,03	0,15
Dimethyl-p-toluidin	3,5	
Benzoylperoxid		2,2
Glaskeramik-Füllstoff nach DE-AS 2 347 591 (Teilchengröße von 1 bis 10 Mikron)	125	125
Füllstoff, hergestellt nach Beispiel A	80	60
	(Gew.-Teile)	

Eigenschaften des Produktes nach der Polymerisation bei 23°C:

Härte (Barcol): 97
 Diametrale Zugfestigkeit: 5700 psi (404 kg/cm²)
 Polierbarkeit: gut

Beispiel 5

Zweiphasiges Füllungsmaterial

Zusammensetzung:

	A	B
Bis-GMA	12	
EBA	66	
Triethylenglykoldimethacrylat	22	
Hexandiol dimethacrylat		30
Urethanmethacrylat		70
UV-Absorber	0,6	0,6
Diäthyl-p-toluidin	3,6	
BHT	0,03	0,15
Cumolhydroperoxid		2,2
Eisenoxid-Pigment	0,02	
Füllstoff, hergestellt nach Beispiel A	94	94
Corning ^R Glass 7724 (Quartz); mittlere Teilchengröße 2 Mikron; 100 % 40 Mikron	750	550
	(Gew.-Teile)	

Eigenschaften des bei 23°C ausgehärteten Polymerisats:

Härte (Barcol): 99

Diametrale Zugfestigkeit: 7200 psi (510 kg/cm²)

Polierbarkeit: gut

Beispiel 6

Zweiphasiges Füllungsmaterial

Zusammensetzung:

	A	B
Bis-GMA	12	
EBA	66	
Triethylenglykoldimethacrylat	22	
Hexandiol dimethacrylat		30
Urethanmethacrylat		70
UV-Absorber	0,6	0,6
Diäthylbarbitursäure	3,6	
BHT	0,03	0,15
Benzoylperoxid		2,2
Farbstoff	0,02	
Lanthansilikat-Glas-Füllstoff (unter 10 Mikron; mittlerer Teilchen- durchmesser 0,5 bis 1 Mikron)	350	300
Füllstoff, hergestellt nach Beispiel A	30	30
	(Gew.-Teile).	

Eigenschaften des nach der Aushärtung bei 13°C erhaltenen Produkts:

Härte (Barcol): 98
 Diametrale Zugfestigkeit: 6200 psi (440 kg/cm²)
 Polierbarkeit: gut

Beispiel 7

Zweiphasiges Füllungsmaterial

Zusammensetzung:

	A	B
Bis-GMA	10	12
EBA	60	66
Triethylenglykoldimethacrylat	22	<u>22</u>
UV-Absorber	0,6	0,6
Diäthylbarbitursäure	3,6	
BHT	0,03	0,15
Benzoylperoxid		2,2
Farbstoff	0,02	
Corning ^R 7740 Borosilikat-Glas (unter 40 Mikron; mittlerer Teilchen- durchmesser ~ 2 Mikron)	200	200
Füllstoff, hergestellt nach Beispiel A	50	45
	(Gew.-Teile)	

Nach der Aushärtung bei 23°C wurde ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Härte (Barcol):	97
Diametrale Zugfestigkeit:	5600 psi (397 kg/cm ²)
Polierbarkeit:	gut

Patentansprüche

1. Dentales Füllungsmaterial, enthaltend etwa 50 bis etwa 88, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung) eines Füllstoffes, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und gegebenenfalls in solchen Materialien übliche Stoffe wie Polymerisationskatalysatoren, Beschleuniger, Inhibitoren, Farbstoffe und Pigmente, UV-Absorber, Verdickungsmittel, etc., dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus einem Gemisch aus

a) 8 bis 60, vorzugsweise etwa 12 bis 60, Gew.-% mindestens eines silanisierten Füllstoffs mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 5 bis etwa 300 Millimikron und einem Organosilikon-Gehalt zwischen etwa 5 bis etwa 25 % (bezogen auf den Füllstoff),

und

b) 40 bis 92 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens etwa 0,5 Mikron besteht.

2. Dentales Füllungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff b) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 0,5 Mikron ein nichtporöser Füllstoff ist.

3. Dentales Füllungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff b) silanisiert ist.

4. Dentales Füllungsmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff a) einen mittleren Teilchendurchmesser zwischen etwa 10 und etwa 100 Millimikron aufweist.

5. Dentales Füllungsmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

der silanisierte Füllstoff a) einen Organosilikon-Gehalt von etwa 10 bis etwa 20 % (bezogen auf den Füllstoff) aufweist.

6. Füllstoff für ein dentales Füllungsmaterial, insbesondere poröses Siliciumdioxid, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 5 bis etwa 300, insbesondere etwa 10 und etwa 300 Millimikron, gekennzeichnet durch einen Organosilikon-Gehalt von etwa 5 bis etwa 25, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 %, bezogen auf den Füllstoff.
7. Verwendung eines Füllstoffs nach Anspruch 6 in dentalen Füllungsmaterialien auf Basis polymerisierbarer Verbindungen.

[illegible]